

解離生成原子検出による気相分子の高励起状態の前期解離機構の研究

著者	岡崎 暁洋
号	44
学位授与番号	1849
URL	http://hdl.handle.net/10097/38845

氏名・(本籍)	おか ざき あき ひろ 岡 崎 暁 洋
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1849号
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	解離生成原子検出による気相分子の高励起状態の前期解離機構の研究
論文審査委員	(主査) 教授 三 上 直 彦 教授 佐 藤 幸 紀, 藤 村 勇 一 助教授 江 幡 孝 之

論文目次

第一章	序論
第二章	実験
第三章	CO Rydberg 状態の前期解離により生成する原子の検出
第四章	CO Rydberg 状態の解離しきい値付近の前期解離機構
第五章	SO ₂ 分子の前期解離機構
第六章	総括

論文内容要旨

第一章 序論

CO 分子は H₂ 分子について存在量が多い星間分子であり、星間空間中における炭素原子の供給源として重要な役割を果たしている。そのため真空紫外域の電子状態の構造及びその解離機構の解明は非常に重要である。これまで、一光子吸収スペクトルの測定や多重共鳴分光法により、反発型の D¹Σ⁺, 2¹Π 状態を経由する過程が前期解離に重要であることが分かってきた。しかし、解離フラグメントを直接観測した研究はほとんど行われてこなかった。本研究では二波長二重共鳴分光法により CO 分子を真空紫外域の Rydberg 状態に選択的に励起し、解離フラグメントを共鳴イオン化により直接観測することにより、CO 分子の前期解離機構の解明を目的として実験を行った。

また、SO₂ 分子は \bar{C} 状態で前期解離し、その解離機構としてこれまでの研究から電子基底状態との振電相互作用或いは反発型三重項状態との相互作用が考えられている。そこで、前期解離により生成する O 原子を直接観測することにより、解離機構を特定する目的で実験を行った。

第二章 実験

超音速ジェット中の CO 分子を二波長二重共鳴法(hν₁, hν₂)を用い、3s σ B¹Σ⁺ (v=0) 状態を経由して特

定の Rydberg 状態に励起した。その状態から前期解離により生成した C (³P), O (³P) 及び C (¹D) 原子を多光子イオン化 ($h\nu_3$) により検出した。このイオンシグナルをモニターしながら Rydberg 状態 ← B¹Σ⁺ 状態への励起光 ($h\nu_2$) を波長掃引することにより、生成収率スペクトルを測定した。また、多光子イオン化光 ($h\nu_3$) を波長掃引することにより解離した原子の内部状態分布を調べた。

また、超音速ジェット中の SO₂ 分子について、 $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$ 遷移の吸収に対応する縮重四光波混合スペクトルを測定した。さらに、 \tilde{C} 状態から前期解離により生成した O 原子を検出しながら生成収率スペクトルを測定した。

第三章 CO Rydberg 状態の前期解離により生成する原子の検出

88-97nm の領域に存在する CO⁺ (X¹Σ⁺) に収斂する ns, np, nd 及び nf Rydberg 状態について、C 原子と O 原子生成収率スペクトルの測定を行った。イオンディップスペクトル、シミュレーションによるスペクトルとその回転構造を比較することで前期解離機構について考察を行った。特に np, nf Rydberg 状態については、その前期解離速度定数に強い parity 依存性が確認された。

4pπL¹Π (v=0) 状態及び 3dπL¹Π (v=1) 状態はエネルギー的に C (³P) + O (³P) の他に、C (¹D) + O (³P) への解離が可能である。図 1 に C (³P), C (¹D) 及び O (³P) の各原子を検出しながら 3dπL¹Π (v=1), 4pπL¹Π (v=0) ← B¹Σ⁺ (v=0) 遷移を波長掃引して得られたスペクトルを示す。図 1 に示したように、今回の実験により 3dπL¹Π (v=1), 4pπL¹Π (v=0) 状態の前期解離には二つの解離 channel が存在することが実験的に明らかになった。さらに、C (¹D) + O (³P) channel は一重項状態からはスピン禁制であり、CO 分子の高 Rydberg 状態は三重項状態を経由して前期解離してする channel が存在することが分かった。3dπL¹Π (v=1) 状態では、各原子の生成収率スペクトルの強度分布に差は見られなかったのに対して、4pπL¹Π (v=0) 状態では C (³P) モニターの場合と、C (¹D) モニターの場合において P/R 枝と Q 枝の相対強度が大きく異なっている結果が得られた。また、O (³P) 原子は二つの解離チャンネル C (³P) + O (³P) と C (¹D) + O (³P) の両方から生成され、O (³P) 原子を検出することは全解離効率を測定することに対応する。そのため、図 1(d) のシミュレーションによる吸収スペクトルは O (³P) 原子生成収率スペクトルをよく再現している。また、4pπL¹Π (v=0) ← B¹Σ⁺ (v=0) 遷移の回転構造のシミュレーションから二つの解離 channel の分岐比は C(³P):C(¹D)=1:3 と見積もることが出来、三重項状態による C (¹D) + O (³P) channel は前期解離に大きく関与していることが明らかになった。

図 2 に 4f Rydberg 状態のイオンディップ、生成収率スペクトル及びシミュレーションのスペクトルを示す。(c) のシミュレーションは (b) の生成収率スペクトルをよく再現しており、P, Q, R 枝ともに解離していることが確認された。一方、(a) のイオンディップスペクトルにおいて Q 枝は非常に弱くしか観測されなかった。これは P/R 枝(e-symmetry) と Q 枝(f-symmetry) の前期解離速度の違いを反映しており、イオン化されるより速く e-symmetry 成分は解離してしまうのに対して、f-symmetry 成分は解離するより前にイオン化されるので (a) のスペクトルには観測されない。他の nf Rydberg 状態についても同様の結果を得ることが出来た。以上から、nf Rydberg 状態の前期解離速度には parity 依存性があり e-symmetry 成分は解離速度が速く、f-symmetry 成分は遅いことが明らかとなった。

第四章 CO Rydberg 状態の解離しきい値付近の前期解離機構

主量子数が n=3 の Rydberg 状態は一光子吸収スペクトルの測定などから解離しきい値と等エネルギー領域に存在し、これらの状態は前期解離性を示すことが報告されている。しかし、これら CO 分子の 3sσB¹Σ⁺, 3pσC¹Σ⁺, 3pπE¹Π 状態の前期解離機構については、研究例がほとんどない。そこでこの領域の生成収率スペクトルを測定した。図 3 に電子基底状態から二光子吸収で Rydberg 状態へ励起し、解離生成し

たC (3P)原子を測定した共鳴多光子イオン化スペクトルを示す。B, C状態はQ枝のピークに、E状態はS(1)枝に励起光を波長固定して各々測定した。図3(d)にはC (3P)原子が統計的に分布していると仮定して計算したスペクトルを併せて示した。B状態とC状態のスペクトルは計算とよく一致しており、内部状態分布は統計的であることを示唆している。一方、E状態はJ=2からの遷移が非常に強く観測された。各状態のC原子の分岐比をスペクトルから求め、さらに解離状態を特定するためにSingerらによる diabatic limit approximationを用いて $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$ の各状態から解離するときのC (3P)原子の分岐比を求めた。図4にはスペクトルから求めた各Rydberg状態の分岐比と計算から求めた分岐比を併せて示した。計算からは $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$ 状態の分岐比は統計分布しており、C状態の分岐比とよく一致している。また、B状態は $^3\Sigma^+$ 状態の分岐比により僅かにJ=2に多く分布しており、さらにE状態では計算とは大きく異なりJ=2に特異的に分布していることがわかった。

第五章 SO₂分子の前期解離機構

超音速ジェット中のSO₂分子に対して $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の縮重四光波混合スペクトルを測定した。同時に測定した蛍光励起スペクトルとのピーク強度の比較から相対蛍光量子収率を求め、その蛍光量子収率が(1,4,2)準位で急激に減少していることから、この領域で速い無輻射遷移が起きていること確認した。また、その無輻射遷移速度は、励起エネルギーが増加するに従い単調に増大すること、(3,n,0)準位より(1,n,2)準位の方が速いという振動モード依存性を示すことが分かった。さらに、前期解離により生成したO原子の生成収率スペクトルを測定した。その結果、量子収率の減少とO原子の生成が一致しており、(1,4,2)準位より起こる無輻射遷移は前期解離であること、またその生成速度は蛍光の緩和速度に一致していることが分かった。以上のことから、SO₂分子の \tilde{C} 状態の前期解離は \tilde{X} 状態への内部転換により起きており、SO₂分子の非全対称伸縮振動 ν_3 が前期解離を促進する promoting modeであること、さらにその内部転換速度が律速段階であることが明らかとなった。

第六章 総括

本研究において解離フラグメントを直接観測することにより、CO分子のRydberg状態の前期解離過程及びSO₂分子の \tilde{C} 状態の前期解離過程を実験的に調べることを行った。CO分子のnp, nf Rydberg状態については前期解離にparity及びJ依存性が見られることが分かった。また、SO₂分子の \tilde{C} 状態の前期解離は \tilde{X} 状態への内部転換による寄与が大きいことが分かった。

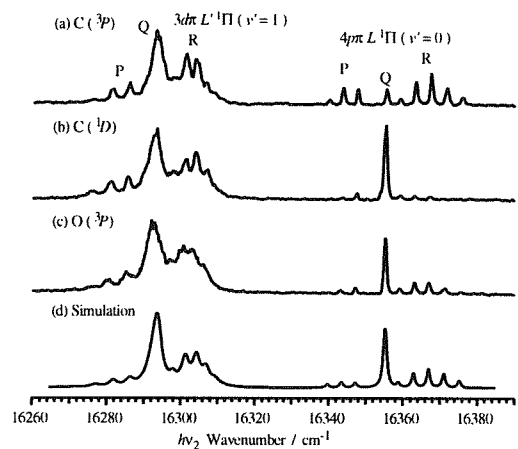


図1 (a)C(3P)原子, (b)C(1D)原子及びO(3P)原子検出による生成収率スペクトルと(d)シミュレーション

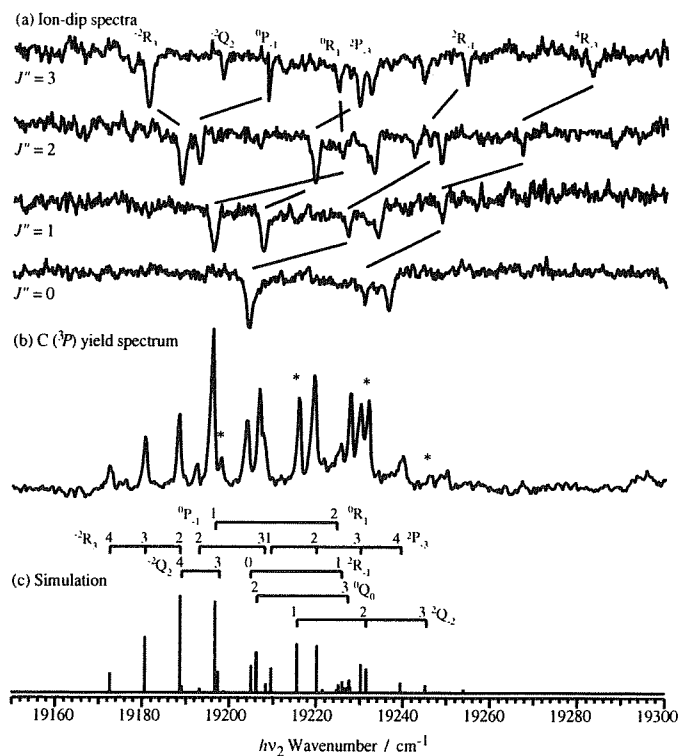


図2 4f状態の(a)イオンディップスペクトル, (b)生成収率スペクトル, (c)シミュレーション

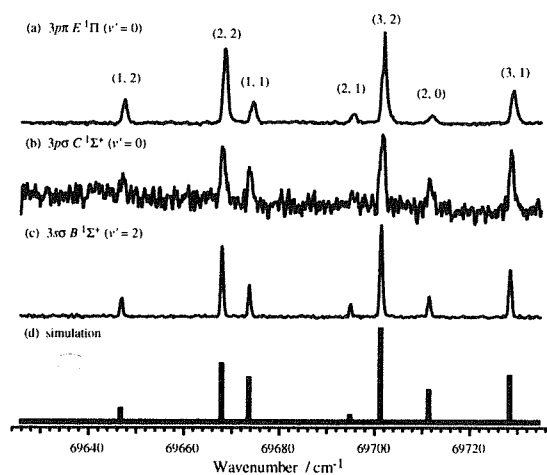


図3 (a)3P π E状態, (b)3P σ C状態, (c)3P σ B状態から解離したC(3P)原子の共鳴イオン化スペクトル, (d)シミュレーション

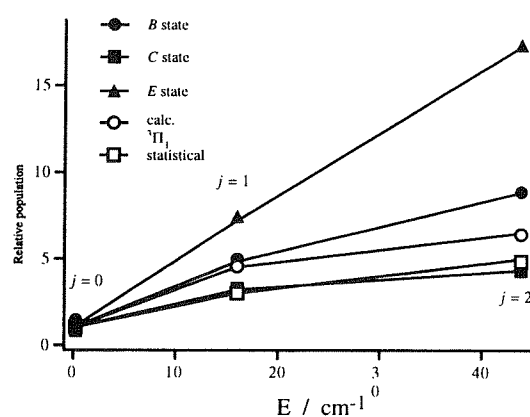


図4 前期解離により生成したC(3P)原子のスピ副準位の相対分布と計算により得られた相対分布

論文審査の結果の要旨

岡崎暁洋提出の論文は、2 原子分子 CO 及び 3 原子分子 SO_2 について、それらの気相における高励起電子状態での解離過程に注目し、2 波長 2 重共鳴レーザー分光法による分光計測を行って、前期解離によって生成する原子の直接観測法を適用してそれらの解離機構を解明した結果を内容としたものである。

CO 分子は比較的存在量の多い星間分子として知られているが、真空紫外領域の電子状態や解離機構の詳細はあまり研究されていない。CO 分子の真空紫外領域に観測される Rydberg 状態を選択的に励起して、解離フラグメントである C 原子あるいは O 原子を共鳴イオン化法で直接観測することにより、解離経路の特定を行い、励起状態間の相互作用の解析から解離機構を明らかにした。特に、第一イオン化エネルギーに収斂する ns, np, nd, 及び nf Rydberg 状態について注目して、特に、np, nf Rydberg 状態について前期解離速度の parity 依存性を初めて見出した。また、3d, 4p の π 状態について 2 つの解離経路が存在することを初めて示し、解離生成原子のスピン状態を区別して観測する分光観測を行い、解離過程にスピン許容経路とスピン禁制経路が存在することを明らかにして、それらの相対解離速度の解析から、後者の経路の重要性を明らかにした。一方、nf 状態についての前期解離速度の e/f parity 依存性を詳しく調べて、e-成分は f-成分に比べて解離速度が速いことを示した。

また、解離生成した C 原子の内部状態分岐比を解析して、前期解離ダイナミクスの解析を行った。 SO_2 分子の励起 1 重項電子状態の一つである C 状態における無輻射過程に注目して、縮重 4 光波混合分光法を適用して相対蛍光量子収率を求め、無輻射速度の振動モード依存性を見いだした。さらに、解離生成した O 原子の生成収率スペクトルを初めて観測して、その無輻射過程が前期解離に起因することを証明した。同時に、 SO_2 分子の反対称伸縮振動が前期解離を促進するモードであることを見いだして、前期解離速度は基底電子状態の高振動状態への内部転換速度が律速になっていることを示した。

以上のように、岡崎暁洋提出の論文は、CO 分子及び SO_2 分子の電子励起状態における動的過程の理解を深めることに寄与しており、同人が自立して研究活動を行うことに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。従って、岡崎暁洋提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。